



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001098149 A**

(43) Date of publication of application: 10.04.01

(51) Int. Cl. **C08L 77/02**
C08K 3/00
C08K 3/04
C08K 3/16
C08L 77/00

(21) Application number: **11277395**(22) Date of filing: **29.09.99**(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**

(72) Inventor: **HIRAMATSU TOSHIO**
TAMURA TSUTOMU
TAKEUCHI MANABU

(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION**(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide resin composition reinforced with an inorganic material excellent in strength/stiffness and excellent in appearance (specular gloss and uniformity of an embossed surface) of molded products and especially excellent in weatherability.

SOLUTION: This polyamide resin includes (D) 1-10

pts.wt of carbon black, (E) 0.01-1 pts.wt of a copper compound and (F) 0-2 pts.wt of an alkali metal halide per 100 pts.wt of the polyamide resin composition reinforced with an inorganic material including (A) a crystalline polyamide resin mainly comprising polycaprolactam, (B) a polyamide resin excluding the resin (A) and (C) an inorganic reinforcing material.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98149

(P2001-98149A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 77/02		C 0 8 L 77/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/04		3/04	
3/16		3/16	
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-277395	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年9月29日 (1999.9.29)	(72) 発明者	平松 俊夫 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	田村 勉 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	竹内 学 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】強度・剛性が優れかつ成形品外観（鏡面表面光沢およびシボ面均一表面性）に優れると共に特に耐候性に優れる無機強化ポリアミド樹脂を供給する。

【解決手段】(A) ポリカブラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B) (A) 以外のポリアミド樹脂および(C) 無機強化材を含有する無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、(D) カーボンブラック1～10重量部、(E) 銅化合物0.01～1重量部および(F) ハロゲン化アルカリ金属化合物0～2重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカブラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B) (A) 以外のポリアミド樹脂および(C) 無機強化材を含有する無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、(D) カーボンブラック1~10重量部、(E) 銅化合物0.01~1重量部および(F) ハロゲン化アルカリ金属化合物0~2重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 (A)、(B)、(C) 成分より構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物が、該組成物の水分率0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が4.0g/10分以上であり、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定した降溫結晶化温度(TC2)が、(TC2) ≤ 185℃である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカブラミド樹脂、ポリカブラミド樹脂以外のポリアミド樹脂および無機強化材からなる無機強化ポリアミド樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明の組成物は、剛性・強度に優れ、かつ成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性)に優れると共に特に耐候性に優れる無機強化ポリアミド樹脂組成物に関する。特に、自動車外装部品やドアミラー部品に適するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にポリアミド樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性に優れ、自動車部品、電機部品、電子部品、家庭雑貨等に広く使用されている。なかでもガラス繊維を代表とする無機強化材を添加したポリアミド樹脂は、剛性、強度、耐熱性が大幅に向上し、特に、剛性に関しては添加量に比例して向上することが知られている。しかしながら、ポリアミド樹脂に剛性、強度向上を目的にガラス繊維等の強化材を50~70重量%と大量に添加すれば、成形品外観(鏡面表面光沢、シボ面均一表面性等)が極度に低下し、商品価値が著しく損なわれる。そこで成形品外観を向上させる方法として、結晶性ポリアミド樹脂に非晶性樹脂を添加することが提案されている。(例えば、特開平2-140265号公報、特開平3-9952号公報、特開平3-269056号公報、特開平4-202358号公報)

【0003】しかし、これらの方法では良好な鏡面表面光沢、シボ面均一表面光沢は得られない。また、半芳香族ポリアミド樹脂(MXD-6)にナイロン66・ガラス繊維・マイカを高充填し、強度・剛性を上げる方法(例えば、特開平1-263151号公報)が知られているが、この場合、成形時の金型温度を135℃もの高温に上げる必要があったり、高温に上げた場合でも良好な成形品外観が得られない場合もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明はポリアミド樹脂に強度・剛性向上を目的にガラス繊維等の強化材を50重量%以上と大量に添加しても、成形品外観が低下せずに強度・剛性を同時に満足させると共に耐候性に優れ、かつ成形時の金型温度が100℃以下で良好な成形品の提供を可能にらしめることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリカブラミド樹脂、ポリカブラミド樹脂以外のポリアミド樹脂および無機強化材を配合すると共に、特定の種類と量の耐候性改良剤を配合することにより、上記目的を達成し得ることを見出し、遂に本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、①(A) ポリカブラミド樹脂を主成分とする結晶性ポリアミド樹脂、(B) (A) 以外のポリアミド樹脂および(C) 無機強化材を含有する無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、(D) カーボンブラック1~10重量部、(E) 銅化合物0.01~1重量部および(F) ハロゲン化アルカリ金属化合物0~2重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂組成物および②(A)、(B)、(C) 成分より構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物が、該組成物の水分率0.05%以下でのメルトフローインデックス(MFI)が4.0g/10分以上であり、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定した降溫結晶化温度(TC2)が、(TC2) ≤ 185℃である前記①記載のポリアミド樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明における(A)成分は、通常ナイロン6と呼ばれるε-カプロラクタムの重合体によって得られるポリカブラミド樹脂であり、通常よく用いられている成形材料の96%-H₂SO₄測定による相対粘度は2.3以上であるが、本発明に使用する場合の相対粘度は、1.7~2.2の範囲が好ましい。特に好ましいのは1.9~2.1の範囲である。なお、1.7未満ではタフネス性が低下するため好ましくなく、2.2を越えると流動性が低下し、目的とする成形品外観が得られないので好ましくない。しかし、ナイロン6の相対粘度を規制するより無機強化ポリアミド樹脂のメルトフローインデックスを規制する方が現実的である。

【0008】本発明における(B)成分のポリカブラミド樹脂以外のポリアミド樹脂とは、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、ε-カプロラクタムより得られる重合体である。具体例としては、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸重合体、

ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸およびイソフタル酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸およびアジピン酸重合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸およびε-カプロラクタム重合体、メタキシリレンジアミンとアジピン酸重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-カプロラクタム重合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸重合体、テレフタル酸およびイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンおよびε-カプロラクタムの共重合体、メタキシリレンジアミンとテレフタル酸およびイソフタル酸とε-カプロラクタムの共重合体等が挙げられるが特に限定されるものではない。これらのポリアミド樹脂の相対粘度は、特に限定されるものではないが、好ましい範囲は1.8~2.4である。

【0009】前記(A)成分と(B)成分の合計添加量は、全組成物に対して30~55重量%であり、好ましくは35~50重量%である。また、(A)成分と(B)成分の配合割合は特に限定はないが、(A)成分と(B)成分の合計添加量に対する(B)成分の添加量は8~18重量%が好ましい。(B)成分の添加量が少ないと良好な成形品外観が得られず、反対に(B)成分の添加量が多いと成形品の結晶固化が悪くなり、成形時に離型不良が生じたり熱間剛性が低下したりする。

【0010】本発明における(C)成分としては無機強化材であり、具体例としては、ガラス繊維、針状ワラスト、ウイスキー、カーボン繊維、セラミック繊維などの繊維状無機強化材、シリカ、アルミナ、タルク、カオリン、石英、ガラス、マイカ、グラファイトなどの粉末状の無機強化材等が挙げられる。好ましい無機強化材としては、ガラス繊維、粉末状ガラス(ミルドファイバー)、マイカ、タルク、カオリン、針状ワラスト等が挙げられる。これらの無機強化材は、単独で使用または2種以上を併用使用することもできる。また、これらの無機強化材は、ポリアミド樹脂の強化材に使用する場合、表面処理剤として一般的にアミノシラン処理されているものを使用してもよい。

【0011】前記(C)成分の添加量は、45~70重量%であり、好ましくは40~65重量%である。

(C)成分の添加量が45重量%より少ないと強度、剛性が低下し、反対に70重量%より多いと良好な成形品外観が得難いので好ましくない。

【0012】さらに、本発明の無機強化ポリアミド樹脂組成物の水分率が0.05%以下でのメルトフローインデックスが4.0g/10分以上で、かつ示差走査熱量計(DSC)で測定した降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185であることが好ましい。本発明におけるメルトフローインデックスは、JIS K-7210に準じて275℃×2160g荷重で測定した値であ

る。また、降温結晶化温度(TC2)の測定は示差走査熱量計(DSC)を用い、窒素気流下で20℃/分の昇温速度にて300℃まで昇温し、その温度で5分間保持した後、10℃/分の速度にて100℃まで降温させることにより測定した。メルトフローインデックスが4.0g/10分未満の場合、良好な成形品外観が得難いので好ましくない。

【0013】本発明におけるメルトフローインデックスが4.0g/10分以上の無機強化ポリアミド樹脂組成物を得るには、通常よく用いられている相対粘度2.3以上の結晶性ポリアミド樹脂を用いると、前記メルトフローインデックスの範囲に達せず(4.0g/10分未満)、超低粘度(相対粘度1.7~2.2)の結晶性ポリアミド樹脂を使用するかコンパウンド加工時にポリアミド樹脂の分子鎖切断剤を添加する等の処方を採用しても良い。前記ポリアミド樹脂の分子鎖切断剤(減粘剤)としては、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が有効であり、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テレフタル酸等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、その添加量は本発明の(A)+(B)+(C)成分の合計100重量部に対し0.1~3重量部前後で、本発明組成物のメルトフローインデックスが4.0g/10分以上になる。ただし、コンパウンド加工条件により分子鎖切断剤の効果は変化し、当然のことながら加工温度が高い程、またコンパウンド時のポリマー滞留時間が長い程効果は優れる。通常、コンパウンド加工温度は240~300℃の範囲内およびコンパウンド時のポリマー滞留時間は15~60秒以内が一般的である。さらに、降温結晶化温度(TC2)が、(TC2)≤185を満足しない場合は、組成物の結晶化速度に起因して良好な成形品外観が得難いので好ましくない。

【0014】本発明における耐候性改良剤として、(A)、(B)、(C)から構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、(D)カーボンブラック1~10重量部、(E)銅化合物0.01~1重量部および(F)ハロゲン化アルカリ金属化合物0~5重量部を含有する。

【0015】本発明における(D)成分のカーボンブラックの添加量は、(A)、(B)、(C)から構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し、通常1~10重量部であるが、好ましくは2~9重量部である。カーボンブラックの添加量が、1重量部以下では耐候性への効果が小さいので好ましくない。

【0016】本発明における(E)成分の銅化合物としては、具体的な例として塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、塩化第二銅、臭化第二銅、ヨウ化第二銅、リン酸第二銅、ピロリン酸第二銅、硫化銅、硝酸銅、酢酸銅などの有機カルボン酸の銅塩などを用いることができ

る。これらの銅化合物は1種単独で、或いは2種以上混合して使用してもよい。また、これらの銅化合物の添加量は、(A)、(B)、(C)から構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し通常0.01~1重量部、好ましくは0.2~0.8重量部である。

【0017】本発明における(F)成分のハロゲン化アルカリ金属化合物としては、具体的な例として塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、フッ化カリウムなどが挙げられる。これらのうち特にヨウ化カリウムが好ましい。これらのハロゲン化アルカリ金属化合物は1種単独で、或いは2種以上混合して使用してもよい。また、これらのハロゲン化アルカリ金属化合物の添加量は、(A)、(B)、(C)から構成される無機強化ポリアミド樹脂組成物100重量部に対し通常0~2重量部である。

【0018】また、本発明の無機強化ポリアミド樹脂組成物には、前記以外に、必要に応じて耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料あるいは他種ポリマーなども添加することができる。

【0019】本発明の組成物を得る方法としては、上述した(A)(B)(C)(D)(E)(F)成分を、上記配合比率にて任意の配合順序で配合した後、熔融混合される。熔融混合方法は、当業者に周知のいずれかの方法も可能であり、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等が使用できる。なかでも2軸押出機を使用することが好ましい。また、押出加工時破損し易いガラス繊維、針状ワラスト等は、2軸押出機のサイド口より投入することが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。また、以下の実施例、比較例において示した各特性、物性値は、下記の試験方法で測定した。

【0021】(1) 相対粘度(硫酸溶液法): JIS K-6810に準じて、96%-H₂SO₄溶液中で測定した。

(2) 引張強度: ASTM D-638に準じて測定した。

(3) 引張弾性率: ASTM D-638に準じて測定した。

(4) 鏡面光沢度: 鏡面仕上げの100×100×3mmの金型を使用し、樹脂温度280℃、金型温度80℃で成形品を作成し、JIS Z-8714に準じて入射

角60度の光沢度を測定した(数値が高い程、光沢度が良い)。判定は、光沢度92以上:○、光沢度91~75:△、光沢度74以下:×で行なった。

(5) シボ面均一表面性: シボ加工された板状の金型(図1にその平面図を示すが、図1において斜線部は樹脂が挿入されない部分である)を使用し、樹脂温度285℃、金型温度80℃で成形し、厚み2.5mmの成形品を作成後、シボ面の表面性を肉眼で判定した。

判定基準: ○印: シボ転写性が全面にわたり良好で光沢斑がない。

△印: 部分的にシボ転写性が異なり、光沢斑が少しある。

×印: 部分的にシボ転写性が大きく異なり、著しく光沢斑があり外装部品として使用できない。

(6) 耐候性: サンシャインウェザオメーター(SWOM)を使用し、ブラックパネル温度63℃、湿度50%RH、スプレーサイクル: 照射120分/降雨18分にて試験を行ない、照射時間500時間後の成形品光沢度を測定した。判定は、光沢度50以上:○、光沢度49~30:△、光沢度29以下:×で行なった。

【0022】実施例1~4、比較例1~3

結晶性ポリアミド樹脂として相対粘度の異なるナイロン6を用い、結晶性ポリアミド樹脂以外のポリアミド樹脂としてナイロン66、ヘキサメチレンテレフタレート/ヘキサメチレンイソフタレート(6T/6I樹脂)、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-カプロラクタム重合体(TMD-T樹脂)を用いた。また、無機強化材としては市販のガラス繊維(日本板硝子(株)RES03T-TP64T)を使用、ミルドファイバーとしては日本硝子繊維(株)のREV-8(繊維径13μm、平均繊維長70μm、表面処理剤アミノシラン)を使用した。また針状ワラストとしてはNYCO社のNYGLOS-8(平均繊維径8μm、平均繊維長130μm)を使用、板状品のマイカとして(株)レプコ社のM-325S(平均粒子径18μm、平均アスペクト比20)を使用した。耐候性改良剤としては、カーボンブラック、銅化合物として塩化第二銅、ハロゲン化アルカリ金属化合物としてヨウ化カリウムを使用した。その他離型剤としてモンタン酸カルシウムを各0.4部添加し、表1に示す組成でそれぞれ混合後、35φ2軸押出機を用いてシリンドラ温度270℃、スクリュウ回転数70rpmにてコンパウンドを実施し、ペレットを作成した。得られたペレットは、熱風乾燥機にて水分率0.05%以下になるまで乾燥後、種々特性を評価した。その評価結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ナイロン6 (相対粘度 2.0)	26	26			34	28	
ナイロン6 (相対粘度 2.3)			26	28			30
ナイロン6 (相対粘度 2.6)							
ナイロン66						12	
6T/6I *1)	14		14	12	6		
TMD-T/6 *2)		14					10
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30	60
ミルドファイバー		15					
針状ワラスト	15		15	10	15	15	
タルク		15	15		15		
マイカ	15			20		15	
セバシン酸(減粘剤)			0.6	0.5			
カーボンブラック	3	5	5	7	2	—	0.5
銅化合物 : 塩化第二銅	0.09	0.02	0.05	0.05	—	0.05	0.8
ハロゲン化アルカリ金属化合物 : KI	1	1.8	—	0.6	—	—	1
メルフローインデックス (g/10分)	5.3	4.8	8.6	12.5	5.5	5.5	3.7
降溫結晶化温度(TC2) (°C)	176	183	180	179	190	234	186
引張強度 (MPa)	169	178	178	176	183	172	206
引張弾性率 (GPa)	18.5	19.0	19.1	18.6	19.2	18.6	21.6
シボ面均一表面性	○	○	○	○	△	×	×
鏡面光沢度(SWOM処理前)	95(○)	96(○)	96(○)	98(○)	80(△)	40(×)	35(×)
鏡面光沢度(SWOM500hr処理後)	53(○)	55(○)	53(○)	60(○)	35(△)	24(×)	6(×)

* 1) 6T/6I : ヘキサメチレンテレフタレート/ヘキサメチレンイソフタレート(エムスジャパン製) グリポリーG21)

* 2) TMD-T/6 : トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸とε-カプロラクタム重合体

【0024】

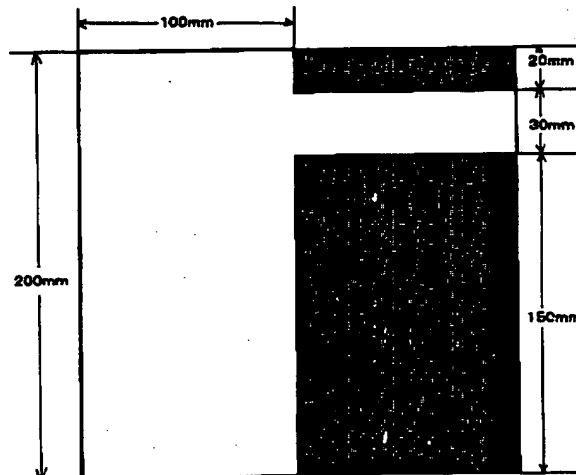
【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリカブラミド樹脂とポリカブラミド樹脂以外のポリアミド樹脂、無機強化材および特定の種類と量の耐候性改良剤を含有する組成物からなり、強度・剛性が優れかつ成形品外観（鏡面表面光沢およびシボ面均一表面性）の優れると共に特に耐候性に優れる無機強化ポリアミド樹脂組成物を供給することができる。このような優れた性能を

有する本発明のポリアミド樹脂組成物は、自動車用途、電機・電子部品用途等エンジニアリングプラスチック用途に好適に使用することができるので、産業界に寄与すること大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明組成物のシボ面均一表面性を評価する際に用いる金型の平面図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CL01W CL03X CL05X DA016
DA026 DD038 DD058 DD077
DD087 DD088 DE146 DF037
DG027 DH047 DJ006 DJ016
DJ036 DJ046 DJ056 DL006
EG047 FA046 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.